(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-227806

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

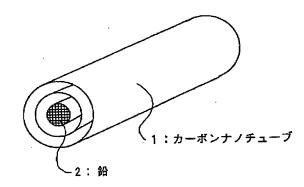
(51)Int.Cl. ⁵ C 0 1 B 31	/02	識別記号 101 Z ZAA	庁内整理番号	FI			技術表示箇所
D01F 9	1/00 9/127 1/06	S Z	7199-3B 7244-5G 審査請求	有 請求項	の数14 OL	(全 8 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号		特願平4-341747		(71)出願人	000004237 日本電気株式会社		
(22)出願日	3	平成4年(1992)12	22日	(72)発明者	東京都港区を アジャヤン・ 東京都港区を 会社内	パリケル	1号日本電気株式
		·		(72)発明者	飯島 澄男東京都港区 会社内 弁理士 京		1号日本電気株式
				(14)1八唑人	开垤工	T- BELIEV	

(54)【発明の名称】 異物質内包カーポンナノチューブとその製造方法

(57)【要約】

[目的] 炭素以外の物質を、入れ子構造のカーボンナノチューブの中心部にある中空の穴に、導入したことを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブという新材料とその製造方法とを提供する。

【構成】 カーボンナノチューブの先端に異物質叉はその化合物を蒸着あるいは接触させた状態で、加熱処理することにより、カーボンナノチューブと異物質との反応を利用してカーボンナノチューブの先端を開き、さらに入れ子構造のカーボンナノチューブの中心部にある中空の穴の中に異物質を詰め込んだ、異物質内包カーボンナノチューブと称する新物質。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 入れ子構造のカーボンナノチューブの中 心にある中空の穴に、炭素以外の物質が内包されたこと を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項2】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質が金属あるいは超伝 導体であることを特徴とする異物質内包カーボンナノチ

【請求項3】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質が半導体であること を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項4】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質が磁性体であること を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項5】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質が有機分子である事 を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項6】 請求項1記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質が気体であり、この 気体分子がナノチューブの内壁に吸着している事を特徴 20 である。 とする異物質内包カーボンナノチューブ。

【請求項7】 請求項2記載の異物質内包カーボンナノ チューブにおいて、内包される物質がアルカリ金属であ ることを特徴とする異物質内包カーボンナノチューブ。 【請求項8】 請求項1-7記載の異物質内包カーボン ナノチューブの製造方法であって、炭素以外の物質をカ - ボンナノチューブの先端に蒸着し、さらに熱拡散によ りカーボンナノチューブの先端からチューブの中心にあ る中空の穴に導入する事を特徴とする異物質内包カーボ ンナノチューブの製造方法。

【請求項9】 請求項8記載の異物質内包カーボンナノ チューブの製造方法であって、カーボンナノチューブ を、酸素、オゾン、水素、原子状水素などに接触させる と同時にあるいはその後、炭素以外の物質をカーボンナ ノチューブの中心にある中空の穴に導入する事を特徴と する異物質内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項10】 請求項8記載の異物質内包カーボンナ ノチューブの製造方法であって、カーボンナノチューブ に直流高電圧を印加してコロナ放電を起こすと同時にあ るいはその後、炭素以外の物質をカーボンナノチューブ 40 の中心にある中空の穴に導入する事を特徴とする異物質 内包カーボンナノチューブの製造方法。

【請求項11】 請求項1-7記載の異物質内包カーボ ンナノチューブの製造方法であって、炭素以外の物質を ガス状の化合物で高温でカーボンナノチューブに作用さ せて物質を導入する事を特徴とする異物質内包カーボン ナノチューブの製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の異物質内包カーボン ナノチューブの製造方法であって、用いるガス状の化合 物がジシランガスであることを特徴とする異物質内包カ 50

- ボンナノチューブの製造方法。

【請求項13】 請求項11記載の異物質内包カーボン ナノチューブの製造方法であって、用いるガス状の化合 物がアルシンとトリエチルガリウムの混合物であること を特徴とする異物質内包カーボンナノチューブの製造方

【請求項14】 請求項11-13記載の異物質内包カ - ボンナノチューブの製造方法であって、ガス状の化合 物をカーボンナノチューブに作用させるときに、同時に 10 光を照射する事を特徴とする異物質内包カーボンナノチ ューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ナノメートルサイズを 有する微細繊維形状のカーボンナノチューブの中心部に ある中空の穴の中に異物質が入った異物質内包カーボン ナノチューブとその製造方法に関するもので、エレクト ロニクス産業ならびに化学工業などの広い分野で使用さ れる可能性を秘めた新材料とその製造方法に関するもの

[0002]

【従来の技術】カーボンナノチューブは、グラファイト 状炭素原子面を丸めた円筒が1個、または数個入れ子状 に配列した繊維状構造を有し、その直径がナノメートル オーダーのサイズの極めて微小な物質である。これま で、直径がミクロンサイズ以上の炭素繊維は古くから知 られていたが、直径がナノメートル領域のチューブは1 991年の報告 [ネイチャー誌 (Nature) 199 1年、354巻、pp. 56-58] によりはじめて明 30 らかにされ、世界中から1次元導電線、触媒、および超 強化構造体材料として大きな注目を集めてきた。特に、 カーボンナノチューブの入れ子状態を形作る1つ1つの 炭素チューブの電気物性が調べられ(フィジカルレビュ ーレター誌(Physical Review Let ter)、1992年、68巻、pp-1579-15 81)、その直径とらせん構造のピッチに依存して、カ ーボンナノチューブの電気特性が、金属から種々の大き さのバンドギャップをもつ半導体まで変化することが明 らかにされたことが、この物質の大きな魅力となってい

[0003]

【発明が解決しようとする課題】このようにカーボンナ ノチューブ自体が、魅力溢れる新素材として注目されて きた。しかしなから、これまでカーボンナノチューブ自 体をそのまま吸着剤に用いたり、または他の材料と混合 した複合材料として用いる考えは、ときどき議論される ことはあったが、カーボンナノチューブを基本にした新 材料およびその製法に関しては見いだされていないのが 現状である。

【0004】本発明は、カーボンナノチューブの構造を

基本として、新しい素材を提供することを目的としてな されたものである。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかるカ ボンナノチューブの構造に注目して鋭意検討を進めた 結果、カーボンナノチューブの先端と炭素と異なる物質 の融液との選択的反応を利用してカーボンナノチューブ の先端から異物質を導入するととに成功し、また固体状 態の融点が高い物質でもその水素化物等のガス状の化合 物を使用すれば容易にカーボンナノチューブの先端から 異物質を導入できる事を見いだし、新素材である異物質 内包カーボンナノチューブができることを見いだして本 発明に至った。

【0006】内包される物質としては、金属、超伝導 体、半導体、磁性体、有機分子、気体、アルカリ金属等 を選択する事ができる。

【0007】金属としては、例えば鉛、錫、銅、インジ ウム, 水銀等の物質, 超伝導体としては鉛, 錫, ガリウ ム等の元素、半導体としてはシリコン、ゲルマニウム、 砒化ガリウム,セレン化亜鉛,硫化亜鉛など,磁性体と してはサマリウム, ガドリニウム, ランタン, 鉄, コバ ルト、ニッケル等の元素及びその混合物等を用いる事が できる。また有機分子としてはナフタレン、アントラセ ン、フェナントレン、ピレン、ベリレン等の有機分子半 導体及びシアニン色素, ベータカロチン等の有機色素分 子を用いる事ができる。また気体としては弗化水素、メ タン、エタン等の分子、アルカリ金属としてはリチウ ム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムを用 いる事ができる。

【0008】用いるガス状の化合物としてはシラン、ジ 30 シラン、ゲルマン、ジクロルシラン、アルシン、フォス フィン、セレン化水素、硫化水素、トリエチルガリウ ム、ジメチル亜鉛、ヘキサフルオロタングステンなど、 所望する元素の水素化物、塩化物、弗化物、アルコキシ 化合物、アルキル化合物並びにその組み合わせを用いる 事ができる。

【0009】本発明者等は、通常のカーボンナノチュー ブの先端は閉じていることに着目し(ネイチュアー誌 (Nature)、1992年、356巻、pp776 ー778)、異物質をカーボンナノチューブの先端との 40 がる。そのため、異物質が層間に導入することができ 反応を経て導入するためには、カーボンナノチューブの 先端を開くことが重要であることと考えた。カーボンナ ノチューブの先端を開く手段は、反応性のガスに接触し て先端を選択的にエッチングする方法、カーボンナノチ ューブ先端に高電圧を印加しコロナ放電を起こし、先端 を破壊する方法、反応性の高い液体と接触して先端をエ ッチングする方法などが考えられる。本発明は、以上の ようなカーボンナノチューブの先端を開く反応と平行し てあるいは反応後に、カーボンナノチューブの先端に異 物質を蒸着して熱処理を行う、あるいは異物質を含むガ 50

ス状化合物を接触させる事により異物質内包カーボンナ ノチューブを作るという製造方法も同時に提供する。さ らにカーボンナノチューブの先端とガス状の化合物の反 応の際に光を照射すると異物質内包カーボンナノチュー ブがより容易に得られることを見いだした。

[0010]

【作用】カーボンナノチューブでは、入れ子状円筒の中 心部にあるチューブは数オングストローム以上の直径で あり、この部分には円柱状の空間がある。もし、この空 間に別の異物質固体である、金属、超伝導体、半導体、 および磁性体、あるいは有機分子や気体を導入して、異 物質内包カーボンナノチューブを作ることができれば、 カーボンナノチューブ自身がもつ材料特性以外に、複合 材料として、あるいは内包物質自身のもつ特性を利用す る材料として、カーボンナノチューブの応用分野が広が ることが期待される。すなわち、カーボンナノチューブ のもつ1次元性、構造の完全性、あるいはその形状など に起因する種々の新しい物性が期待される。例えば、ナ ノメートル領域で顕著になる量子サイズ効果現象を利用 するデバイスの基本材料、あるいはカーボンナノチュー ブの構造の完全性に由来する高移動度の高速電子素子の--基本材料などとして、次世代エレクトロニクス材料とし ての活用が期待される。しかし、このような新物質は、 これまで実際に考えらたことも作られることもなかっ

【0011】発明者等は、カーボンナノチューブの先端 には炭素5員環が存在しているので、5員環の活性点を 利用して、異物質を反応させればカーボンナノチューブ の先端が開いて、そこから異物質をカーボンナノチュー ブの中心にある穴に導入できるものと考え、いろいろな 試行の結果本発明に至った。一方、カーボンナノチュー ブの側面は全て6員環でできているので、構造は完全性 があり異物質を接触させても、カーボンナノチューブの 構造は壊れない。また、入れ子構造を作る各々のチュー ブの層間には、異物質はインターカレーションして導入 されない。これは、通常のグラファイトの場合には、各 々の層の間は2次元(x-y面)に広がるグラファイト 状炭素平面が、ファンデアワールス力で結ばれている が、層間隔はx-y面に垂直な方向にある程度自由に広 て、インターカレート化合物をつくることができる。し かし、カーボンナノチューブの場合には、各々円筒形状 をしたチューブは強固で、その円筒の径は構造的に固定 され、層間隔はほとんど変化しない。このために、一般 にはカーボンナノチューブの層間に、異物質が入るイン ターカレーション化合物はできない。しかしながら、カ ーボンナノチューブの中心にある中空の穴は、異物質が 入れる大きさであるため、異物質が詰まった異物質内包 カーボンナノチューブを形成することができる。

【0012】実際には、従来報告されているカーボンナ

5

ノチューブの合成方法に従い、最初にカーボンナノチューブを合成する。このカーボンナノチューブの先端に適当量の異物質を蒸着する。その後、加熱して異物質の溶融温度以上の温度で大気下でしばらく保つ。すると、カーボンナノチューブの先端は異物質と反応して破壊され、先端が開いたカーボンナノチューブが形成される。この開いた所から、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴の中に、溶融状態異物質が流れ込んで異物質内包カーボンナノチューブが、形成されるものと考えられる

【0013】異物質としては、カーボンナノチューブの中心の中空の穴は、5オングストローム程度以上の直径を有するので、金属、半導体、磁性体など様々な物質およびその混合物を用いることができる。用いるカーボンナノチューブとしては、一番内側のチューブの内径が種々のものを使用する事ができるが、ナノメートル領域で生じる現象を利用する量子デバイス材料の観点からは、カーボンナノチューブの中心にある中空の穴径が10ナノメートル以下のカーボンナノチューブを用いることが望ましい。

【0014】ガス状化合物と接触させて金属を内包させる場合、使用するガス状化合物としては、水素化合物が良い事が解った。これは、異物質内包カーボンナノチューブ生成中に発生する水素分子は容易に反応系外へと除外できるためである。

【0015】また、ガス状の化合物をカーボンナノチューブの先端と接触させる際に光を照射することにより、より反応が促進され異物質内包カーボンナノチューブができ易いことを見いだした。用いる光の波長としては、200~400ナノメートル領域のものが望ましい。と 30

れは、これより短波長であるとカーボンナノチューブが 光照射中に損傷を受けるし、またこれより長波長である とガス状化合物とカーボンナノチューブの先端との反応 を十分に促進することができないからである。

[0016]

(実施例)

(実施例1)以下に本発明の実施例を図によって説明す る。実験に用いたカーボンナノチューブは500 Tor rのヘリウム雰囲気で陰電極として直径10mmの炭素 10 棒を使用し、また陽電極として6mmの炭素棒を使用し て直流20Vで放電させることにより作った。このよう して作ったカーボンナノチューブを電子顕微鏡用の支持 グリッド基板上に載せて真空蒸着機の中におき、電子線 蒸着法により鉛を毎秒5オングストロームの蒸着速度で 50ナノメートルの膜厚に蒸着した。この状態を電子顕 微鏡で観察すると、カーボンナノチューブの先端および 側壁に鉛が粒子状に付着しているのが観測されたが、カ - ボンナノチューブの中には異物質は入っていなかっ た。その後、この基板を大気下で加熱炉に入れて350 20 ℃で30分加熱した。その後、再び透過電子顕微鏡で観 察すると、図1に示すように先端から鉛2がカーボンナ ノチューブ1の一番内側の直径20ナノメートルを有す るチューブの中に入って、鉛2を内包した異物質内包カ ーボンナノチューブができていることが確認された。 【0017】(実施例2)実施例1と同様、鉛のかわり に錫、銅、サマリウムを用いて実験を行った。この結果 を表1に示す。

[0018]

【表1】

6

. 1	v

実施 例	物質	温度	時間
1	鉛	3 5 0 °C	3 0.分
2	錫	270°C	30分
3	铜	1100.0	80分
4	サマリウム	1200°C	30 分
Б	ナフタレン (抵抗加熱)	150°C	80分
в	弗化水案	100.0	120分(接触)
7	ナトリウム (酸紫桑露後に 蒸着)	1 5 O'C	30分 (アルゴン中)

【0019】(実施例5)実施例1と同様の実験を有機 分子としてナフタレンを用いておこなった。グリッド基 板上に置いたカーボンナノチューブにナフタレンを抵抗 加熱法で50ナノメートル蒸着した。この基板を加熱炉 で150℃で加熱処理した後、透過電子顕微鏡観察した ところ、ナフタレンがカーボンナノチューブの一番内側 だけに入った有機分子内包カーボンナノチューブが確認 された。

【0020】(実施例6)実施例1と同様の実験を気体 として弗化水素を用いておこなった。グリッド基板上に 置いたカーボンナノチューブにふっ化水素1時間100 ℃で接触させた。この基板を透過電子顕微鏡観察したと ころ、ふっ化水素がカーボンナノチューブの一番内側だ けに入った気体内包カーボンナノチューブが確認され た。

【0021】(実施例7)実施例1と同様の実験をアル カリ金属としてナトリウムを用いておこなった。ナトリ ウムは空気中で酸素と容易に反応するため、あらかじめ ナトリウムを装備したアーク放電装置によってカーボン ナノチューブを作り、その後電極間に直流高電圧を5秒 だけ印加して炭素電極とカーボンナノチューブとの間に コロナ放電を起とさせた。この後あらかじめ導入してあ ったナトリウムを抵抗加熱法で50ナノメートル蒸着し た。この状態でカーボンナノチューブをアルゴン雰囲気 中150℃で加熱処理した後、透過電子顕微鏡観察した ところ、ナトリウムがカーボンナノチューブの一番内側 だけに入ったアルカリ金属内包カーボンナノチューブが 確認された。

の無いグラファイトシートを丸めた形状をしており、炭 素6員環以外の構造を含まないため極めて完全性の高い 結晶である。内径の比較的小さなカーボンナノチューブ においてはその半径方向に炭素のπ軌道によるダングリ ングボンドが出ておりグラファイトで知られる s p 2 型 結合よりもダイヤモンドで知られる s p 3 型結合に近く なっている。この内側のダングリングボンドは不安定な 気体分子に対する吸着サイトとなり、また分子の分解に 対する触媒作用をもつと考えられる。従ってチューブ内 に適当な半導体形成の為のガスを導入すれば分解が促進 され、また分解、吸着する異物質の位置もカーボンナノ チューブの形状に従って配列すると考えられる。また推 積する半導体の最大径および径の均一性、精度はチュー ブの内側の完全性によって決定されるため、チューブの 内側形状に従ったナノメートルサイズの半導体が形成で きることになる。

【0023】カーボンナノチューブ内にシリコン結晶を 作製した例について説明する。実験に用いたカーボンナ ノチューブは500Toorのヘリウム雰囲気で陰電極 として直径10mmの炭素棒を使用し、また陽電極とし て6mmの炭素棒を使用して直流20Vで放電させるこ とにより作った。陰電極に体積した炭素の堆積物の中心 部分から収率約30%でカーボンナノチューブを取りだ した。この様にして作った内径約2ナノメートルのカー ボンナノチューブを熱処理炉中に置き、まず真空排気装 置によって10-7Torrまで排気する。その後水素ガ スを1 Torrになるまで導入し炉内を1000℃に設 定して2分間放置する。再び炉内を10-7Torrまで 【0022】(実施例8)カーボンナノチューブは欠陥 50 排気したのち炉の温度を750℃とし、ジシランを50

Tor r 導入して30分間処理した。 ととでジシランは 水素処理によって開管したカーボンナノチューブ内に入 ったのち、熱分解してシリコン固体結晶を生ずる。こと では開管させるために水素を用いたが、水素よりも活性 度の高い原子状水素を用いれば1000℃よりもずっと 低温で同じ効果があると考えられる。ジシラン分解に伴 って生成する水素はカーボンナノチューブ端あるいは壁 面から放出されている。従って処理後に得られた内側の 物質はシリコンそのものであり、チューブの内径に従っ て作成されたシリコン半導体による一次元細線ができ る。作成後に透過電子顕微鏡で観測したところ、カーボ ンナノチューブの一番内側のチューブだけに異物質であ るシリコンが導入された異物質内包カーボンナノチュー ブができていることが確認された。なお透過電子顕微鏡 観察によれば内包しているシリコンの格子定数は3次元 バルクのそれに比べて若干大きかった。これはカーボン ナノチューブ内側のダングリングボンドの間隔がシリコ

【0024】シリコン内包カーボンナノチューブを集め てアルゴンイオンレーザ(5145オングルトローム) の光によって励起したところ、強い赤外の発光が得られ た。3次元バルクシリコンではその間接遷移型のバンド 構造から発光は禁止されているが、細線にすることによ ってその禁止則が破られ強い発光が得られた考えられ る。またカーボンナノチューブを基板としているために 3次元パルクとは異なる結晶構造や格子定数をもつため に更にとの禁止則がゆるやかになったと考えらる。

ン結晶の格子定数を変化させたためだと考えられる。

【0025】(実施例9)実施例8と同様の実験をトリ エチルガリウムとアルシンついて行った。グリッド基板 に載せたカーボンナノチューブを反応容器に入れ、一度 10-6Torrに排気してからグリッド基板上のカーボ ンナノチューブの温度を620℃に上げ、トリエチルガ リウムとアルシンを別々の導入口から量論比で1:3に なるように調整しながら導入し、50Torrに保っ た。この状態で20分反応させた後、透過電子顕微鏡で 観測したところ、カーボンナノチューブの一番内側のチ ューブだけに異物質である砒化ガリウムの含まれる異物 質内包カーボンナノチューブができていることが確認さ れた。なおこの場合電子線回折で調べた砒化ガリウムの 格子定数はバルクで知られている5.65オングストロ - ムより大きく、導入したガス反応時に発生するメチル 基あるいはメタンが含まれているものと予想される。

【0026】(実施例10)実施例9と同様の実験を、 反応中に210ナノメートルの光を照射しながらおこな った。その結果、実施例9で620℃必要だったのと同 じ結果が350℃で得られた。

【0027】(実施例11)カーボンナノチューブは従 来知られているグラファイトシートをまるめた形状をし ており、カーボンナノチューブ軸方向の電気伝導度は、

カーボンナノチューブの結晶の完全性もそのキャリアの 移動度を大きく増加させると考えられる。

【0028】本発明で得られる異物質内包カーボンナノ チューブの中心に配置された金属は、最も内側の炭素円 筒との間で電荷の移動を行うため、カーボンナノチュー ブに本来はもたない高いキャリア濃度を持たせる事がで きる。異物質内包カーボンナノチューブにかようにして 誘起されたキャリア(電子叉は正孔)は、カーボンナノ チューブ結晶の完全性から高い移動度をもち、従ってキ 10 ャリア濃度と移動度の積に関係する電気伝導度は極めて 高くなると予測される。現在のLSI配線にはアルミニ ウム或いはその合金が用いられているが、銅を用いれば 室温で約1/2の抵抗となる。本発明による異物質内包 カーボンナノチューブではその電気抵抗は銅の1/10 以下になると予想される。

【0029】またカーボンナノチューブの軸方向の結合 はダイヤモンドと同様の結合になっておりその結合力は 極めて高い。従って歪み、温度(通常の電気部品使用範 囲での) による炭素原子の拡散、移動、破壊はほとんど 20 ありえないと予想される。また中心金属部とキャリア誘 起されたカーボンナノチューブとの電気抵抗を比べると カーボンナノチューブの方がはるかに低いため大部分の 電流はカーボンナノチューブ上を流れる。従って金属の 抵抗による発熱やエレクトロマイグレーション、ストレ スマイグレーションも防げると予測される。

【0030】図2は金属内包カーボンナノチューブによ って電極間を配線した例を示したものである。外部測定 **器との接続を行うための基板21上の鉛を用いた大きな** 金属電極22,23の上にアーク放電装置にて作製した カーボンナノチューブ24(内径約10ナノメートル, 外径約15ナノメートル)を配置する。実際にはカーボ ンナノチューブを分散した有機溶媒を鉛電極22.23 をもつ基板21上に塗布乾燥させたのち、真空走査トン ネル顕微鏡中に導入し、真空走査トンネル顕微鏡の針の 移動および電界の印加によってカーボンナノチューブを 移動させ図2のように所望の位置に置く。この後基板を 真空熱処理装置に移動し、はじめに酸素を10Torr 導入して300℃2分間処理し、その後再び真空にして 350℃, 20分間の熱処理を行う。この処理によって 鉛電極22、23は融液状となりナノチューブ内側に侵 入する。室温にもどせば内側金属と電極とが接着され配 線が出来上がる。なおことではカーボンナノチューブ開 管の為に酸素ガスを用いたが、酸素よりも活性度の高い オゾンを用いれば開管に必要な処理温度は更に低くでき ると考えられる。

【0031】この様にして得られた回路の電極間の抵抗 は、同様の基板上にアルミニウムを1000オングスト ローム幅で蒸着したものと同様であり、鉛内包カーボン ナノチューブのサイズはアルミニウムの場合より1桁小 グラファイトの類推から極めて高いと考えられる。また 50 さい事を考えると本発明の鉛内包カーボンナノチューブ

の抵抗がはるかに低い事が解る。また鉛内包カーボンナ ノチューブの場合には大電流密度印加による劣化も見ら れなかった。更にこの配線を液体へリウム温度(4.2 K) まで下げたところ、抵抗は急激に低下し、配線部分 が超伝導状態になった。内包金属である鉛が超伝導状態 になったと考えられる。

【0032】(実施例12)カーボンナノチューブはそ の内径が極めて小さく通常5~10ナノメートルであ り、このサイズは通常の磁性体の磁区の大きさによりも ずっと小さく、従って磁性体内包カーボンナノチューブ は、いわゆる単磁区微粒子と考えられ、磁化に対して磁 区の移動を伴わず、大きな保持力が得られる。また磁性 体内包カーボンナノチューブの軸を垂直方向に並べれ は、その異方性から極めて高密度の垂直磁気記録媒体が できると考えられる。

【0033】なおカーボンナノチューブの内径が1-2 ナノメートルになると磁性元素のスピンが熱的擾乱を受 けていわゆる超常磁性となって保磁力が失われるので、 磁性を使う記録材料として用いる場合は10ナノメート ル程度の内径のカーボンナノチューブを原料として使う のが望ましい。

【0034】図3はガラス基板31上に磁性体内包カー ボンナノチューブとしてガドリニウムとコバルトを含む 異物質内包カーボンナノチューブを並べた磁性薄膜であ る。カーボンナノチューブにガドリニウムを蒸着したの ち1350℃で熱処理し、その後更にコバルトを蒸着し て1600℃で熱処理を行う。この後遠心分離によって 一定の重さのナノチューブを分離し有機溶媒に分散させ る。この後ガラス基板上に磁場をかけながら磁性体内包 * て磁性薄膜を得た。この薄膜について磁化の大きさを測 定したところ通常のGdCo2 の2倍の磁化が得らた。 [0035]

【発明の効果】本発明は、異物質をカーボンナノチュー ブの中心にある中空の穴に詰め込んだ、異物質内包カー ボンナノチューブという新物質ならびにその製法を提供 するものであり、この様な物質は、ナノメートル領域で 生じる量子サイズ現象を使うデバイスの基本材料、ある いはカーボンナノチューブの構造の完全性を反映した非 10 常に高い移動度をもつ電子素子、高密度の記録材料の基 本素子として、新しいエレクトロニクス素材としての活 用が期待され、また化学工業的側面においても新素材と しての応用が期待でき、その工業的有用性は極めて高 63.

【図面の簡単な説明】

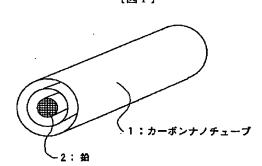
【図1】本発明の異物質内包カーボンナノチューブを示 した図である。

【図2】本発明による金属内包カーボンナノチューブを 鉛電極間の配線材料として使用した図

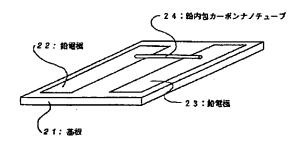
20 【図3】本発明による磁性体内包カーボンナノチューブ を基板上に並べて磁気記録材料として使用した図 【符号の説明】

- 1 カーボンナノチューブ
- 2 鉛
- 21 基板
- 22 鉛電極
- 23 鉛電極
- 24 鉛内包カーボンナノチューブ
- 3 1 基板
- カーボンナノチューブ32を含む溶媒を塗布・乾燥させ*30 32 磁性体内包カーボンナノチューブ

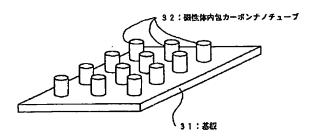
【図1】



[図2]



[図3]



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号 庁内整理番号 HO1L 39/00 ZAA Z 9276-4M

FI .

技術表示箇所